

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—99437

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 7/38

識別記号

府内整理番号
7265—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 18 頁)

⑮ ハロゲン化銀カラー写真感光材料

フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭57—189538

⑰ 発明者 吉田喜展

⑯ 出 願 昭57(1982)10月28日

南足柄市中沼210番地富士写真

⑰ 発明者 古館信生

フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地富士写真

⑯ 出願人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

明細書の添付(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光
材料

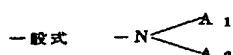
い。

2. 発明の詳細な説明

本発明は新規な H-ピラゾロ[3・2-C]-8-トリアゾール誘導体を含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。さらには、H-ピラゾロ[3・2-C]-8-トリアゾール型カプラーで、カツプリング活性位に新規なカツプリング離脱基を有する二当量マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。

ハロゲン化銀カラー写真材料を発色現像することにより、酸化された芳香族一级アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応してインドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フアナキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができる、色画像が形成されることは良く知られている。これらのうちマゼンタ色画像を形成するためには、ターピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く



但し A_1 と A_2 は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、 A_1 と A_2 が共に水素原子であることはない。また A_1 と A_2 が互いに結合し、窒素原子と共に 5員もしくは 6員環を形成してもよい。この 5員もしくは 6員環はさらにベンゼン環・複素環と結合していてもよ

実用に供され、研究が進められていたものはほとんどナーピラゾロン類であつた。ナーピラゾロン系カプラーから形成される色素は熱光に対する堅牢性が優れているが、430 nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて、色にどりの原因となつてゐる事が知られていた。この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成カプラー骨核として古くから英國特許1,047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米國特許3,770,447号に記載されるインダゾロン骨核、また米國特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

この中で米國特許3,725,067号、英國特許1,052,418号、英國特許1,334,515号、英國特許1,398,97号に記載されたH-ピラゾロ[3·2-C]-8-トリアゾール型カプラーから形成されるアゾメチナ色素は酢酸エチル等の溶媒中で430 nm付近の不要吸収が少なく、長波長側のシャープカット性も優れたもので

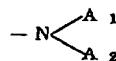
ある。しかしながら上記特許の明細書に記載されたカプラーは、実際の写真フィルム中に導入する際に同業者間では周知の技術となつてゐるオイルプロテクト方式に用いる高沸点有機溶剤（例えばトリクロレジルホスフエート、ジブチルフタレート等）に対する溶解性が著しく低かつたり、その上、かつ通常の発色現像処理浴に通しても発色スピードが遅く、高い最大発色濃度を示さない欠点を有していた。

本発明の発明者は、種々検討を加えた結果、これらの欠点を改良する一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は発色速度および最大発色濃度が共に優れ、高沸点有機溶剤に対する溶解性が改良された写真用の新規な2当量マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー感光材料を提供することを目的とする。前記の目的はH-ピラゾロ[3·2-C]-8-トリアゾール型カプラーで、現像主葉の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式Iがカップリング離脱基として置換している二当量マゼンタカプラーを

含有することによつて達成することができた。

（H-ピラゾロ[3·2-C]-8-トリアゾール骨核については前記米國特許3,725,067号で公知なものである）

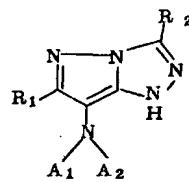
一般式I



但し、A₁とA₂は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、A₁とA₂が共に水素原子であることはない。またA₁とA₂が互いに結合し、窒素原子と共に形式される5員もしくは6員環を形成してもよい。この5員もしくは6員環はさらにベンゼン環・被素環と縮合してもよい。

本発明のカプラーのうち好ましいものは一般式IIであらわされるものである。

一般式II



式中、A₁、A₂は同じでも異なつてもよく、それぞれ、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～2のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、及びハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリフレチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル

基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたアルキル基等)、アリール基(好ましくは、炭素数6~32のアリール基で例えば、フェニル基、ナフチル基及び上記アルキル基の所で述べた置換基が置換されてもよいアリール基等)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル基、2-キノリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、等)、アシル基(例えばアセチル基、ブタノイル基、ヘテサノイル基、トリフルオロアセチル基、ヘptaフルオロブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトエル基、ペンタフルオロベンゾイル基、ベンタクロロフェニル基、2-フランカルボニル基、2-キノリンカルボニル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、および前記アルキル基の所で述べた置換基で置換されてもよいアルカンスルホニル基、アリールスルホニル基等)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル基、N-ドデシルカルバモイル基、N,N-ジエ

チルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、及び、前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいN-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-メチルスルファモイル基、N-ローオクチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、及び前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいN-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、及び前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいアルコキシカルボニル基、等)を表わし、A₁とA₂が共に水素原子であることはない。

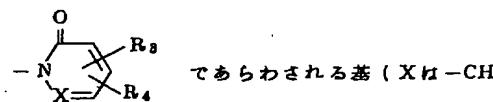
またA₁とA₂が互いに結合し、窒素原子と共に形成される員もしくは6員環については、例えば窒素原子を含み6%または10%電子系を構成する芳香族ヘテロ環基(例えば、1-ビロリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、1-(1,2,4-トリアゾリル基)、1-(1,2,3-トリアゾリル基)、1-(1,2,3,4-テトラゾリル基)、1-(1,2,3,5-テトラゾリル基)、1-イントリル基、2-イソイントリル基、1-ベンゾイミダゾリル基、1-ベンゾトリアゾリル基、及び上記芳香族ヘテロ環基に、ハログン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルースルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシ

ル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基で置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基、等)、窒素原子を含み芳香環を形成しない飽和または不飽和ヘテロ環基(例えば、1-ビロリジニル基、1-ビペリジニル基、N-モルホリニル基、N-(1,2,3,4-テトラヒドロキノリル基)、1-ピロリニル基、1-イミダゾリニル基、1-ピラゾリジニル基、2-イソイントニル基、1-イントリニル基、及び上記飽和または不飽和ヘテロ環基に、前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基が置換していてもよいヘテロ環基、等)、環状イミド基(例えば、N-コハク酸イミド基、N-フタルイミド基、1-N-ヒダントイニル基、2-N-2,4-ジオキソ-2-オキソ-2,4-ウラゾリル基等、及び上記イミド基に、前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基が置換してもよいイミド基等)、2-N-1,1-ジオキソ-3-(2H)-オキソ-1,2-ベンズイソチアゾリル基(サツカリン)、前記芳香族ヘテロ環基のところで述べた置換基を有してもよ

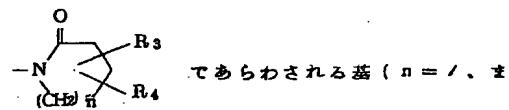
R_1 と R_2 は同じでも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基（例えばメチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、ヘキサデシル基、 α -〔 $2,4,6$ -トリクロロフェニル〕エチル基、 β -〔 3 -ペントデシルフェノキシ〕プロピル基、 β -〔 $2,4$ -ジ-*tert*-アミルフェノキシ〕プロピル基、 β -〔 α -〔 3 -*tert*-ブチル- β -ヒドロキシフェノキシ〕テトラデカンアミドエチル〕基、等）、アリール基（例えば、フェニル基、 α -または β -ナフチル基、 α -メチルフェニル基、 $\alpha,4,6$ -トリクロロフェニル基、 β -〔 α -〔 $2,4$ -ジ-*tert*-アミルフェノキシ〕ブチルアミド〕フェニル基、 β -〔 α -〔 3 -*tert*-ブチル- β -ヒドロキシフェノキシ〕テトラデカンアミド〕- $\beta,6$ -ジクロロフェニル基、等）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル基、チエニル基、キノリル基、等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンズアミド基、 β -〔 $2,4$ -ジ-*tert*-アミルフェノキシ〕ブチルアミド基、 β -〔 3 -ペントデシルフェ

ノキシ〕ブチルアミド基、等）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、 n -ドデシルアミノ基、等）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ基、 α -クロロ- β -テトラデカンアミドフェニルアミノ基、 β -〔 α -〔 3 -*tert*-ブチル- β -ヒドロキシフェノキシ〕テトラデカンアミド〕アニリノ基、等）アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、等）、アルキルチオ基（例えば、ヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、等）を表わし、 R_1 と R_2 が同時に水素原子であることはない。

以下に本発明にかかる代表的なマゼンタカラーの具体例を示すが、これらにまで限定されるものではない。



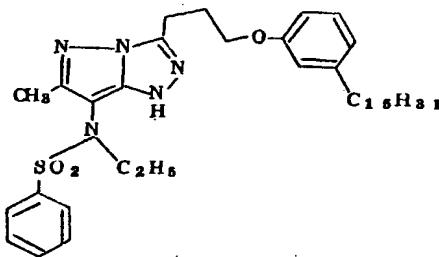
=、または $-N=$ を表わし、 R_3 、 R_4 は水素原子または前記芳香族へテロ環基のところで述べた置換基を有してもよい。また R_3 、 R_4 で結合環を形成してもよい。例えば好ましい基として β (1 -H)-ピリドン基、フタラジオン基、等）および



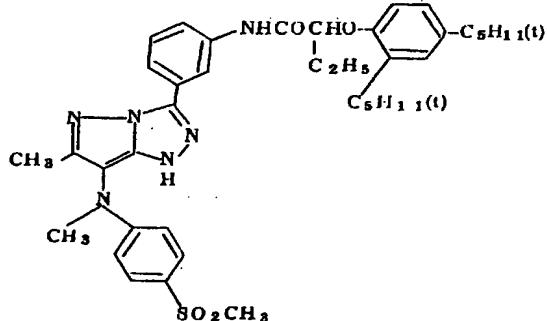
たは 2 で、 R_3 、 R_4 は水素原子または前記芳香族へテロ環基のところで述べた置換基を有してもよい。また R_3 、 R_4 で結合環を形成してもよい。例えば好ましい基として、 β -オキソ- β -ピリジニル基、 β -オキソ- β -ピペリジニル基、等）が挙げられる。

エノキシ〕ブチルアミド基、等）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、 n -ドデシルアミノ基、等）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ基、 α -クロロ- β -テトラデカンアミドフェニルアミノ基、 β -〔 α -〔 3 -*tert*-ブチル- β -ヒドロキシフェノキシ〕テトラデカンアミド〕アニリノ基、等）アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、等）、アルキルチオ基（例えば、ヘキシルチオ基、ドデシルチオ基、等）を表わし、 R_1 と R_2 が同時に水素原子であることはない。

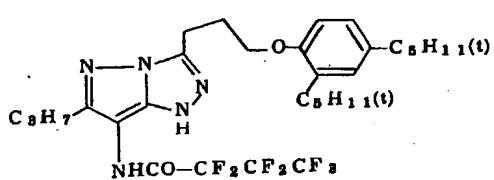
Cp /



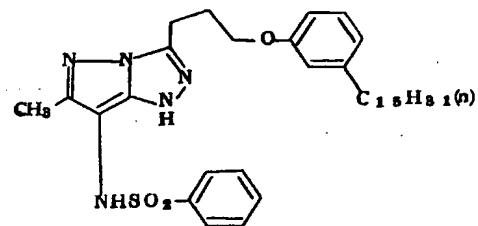
2



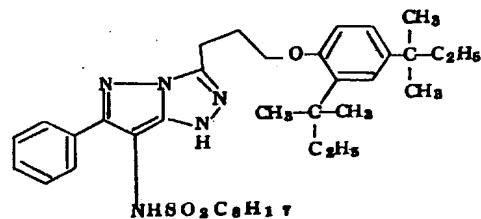
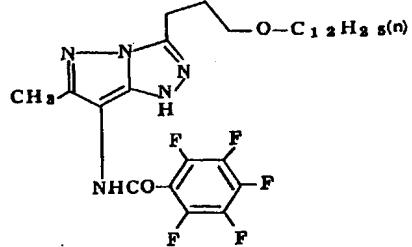
3



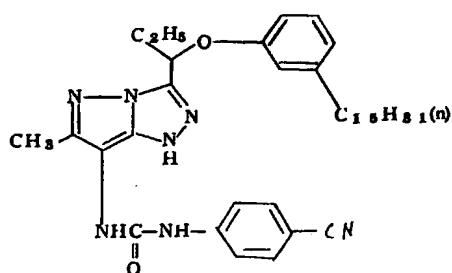
5



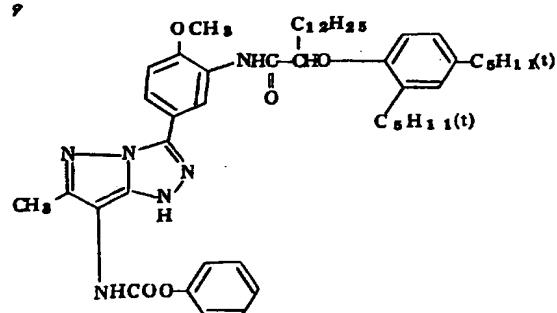
6



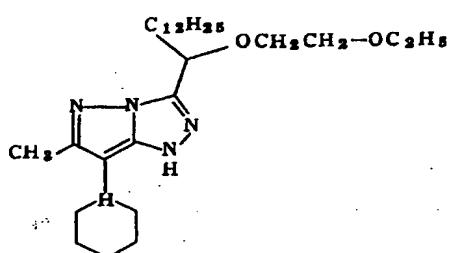
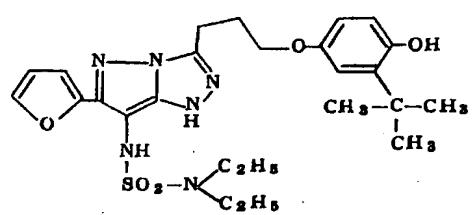
7

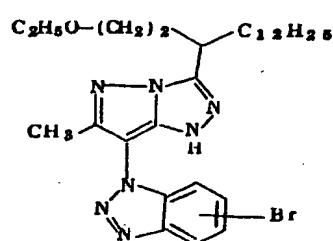
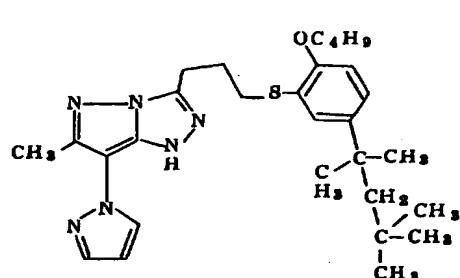
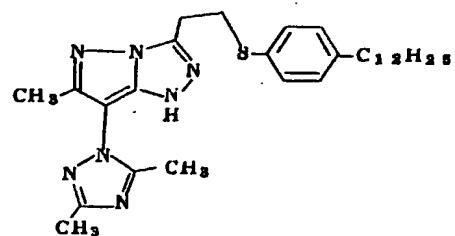
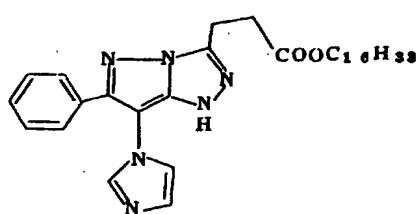
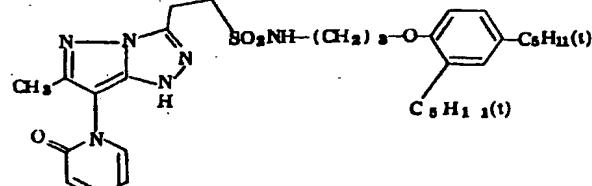
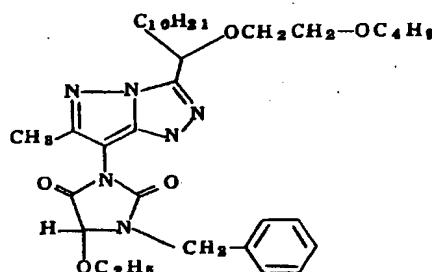
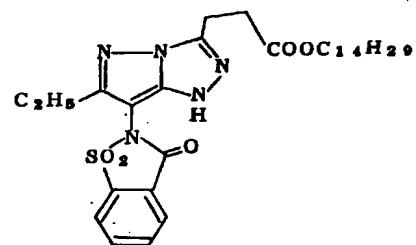
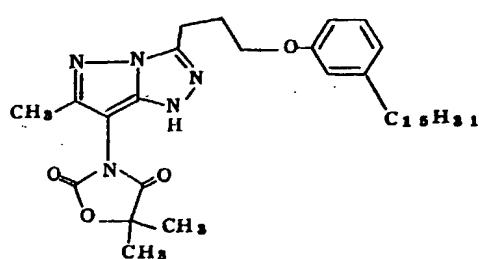


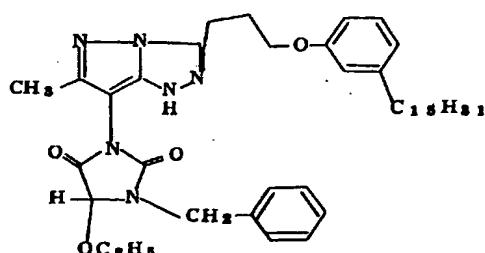
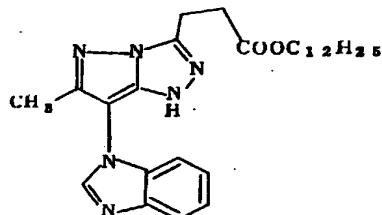
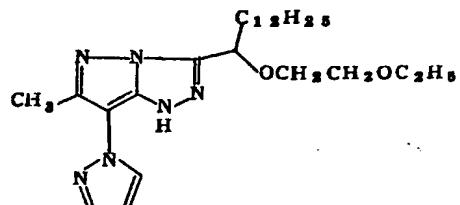
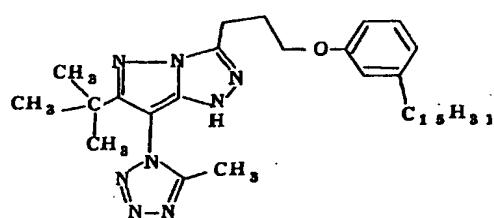
8



9







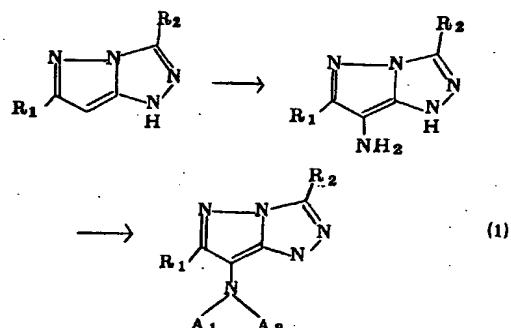
一般式Ⅱであらわされるカプラーのうち特に好ましいものは離脱基-N_{A₁}_{A₂}のA₁A₂が環を作り、5員・6員環もしくはこの環とベンゼン環とで結合した複素環となつている場合で、本発明の目的の点で特に性能がよい。本発明のカプラーの添加量は銀/モルあたり $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。

次にこれらのカプラーの一般的合成法について記す。

1 H-ピラゾロ[3,2-C]-8-トリアゾール骨核およびバラスト基の連続は、英國特許/

2 5 2 4 / 6 号、米国特許 3 705, 896 号明細書記載の方法で合成することができる。

(1) カップリング活性位にアミノ基を導入して、そのアミノ基を修飾する方法：

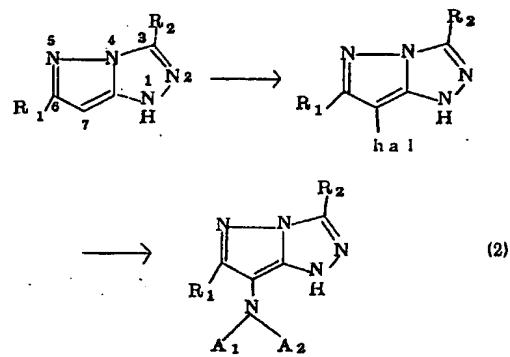


カップリング活性位へのアミノ基の導入は米国特許 3 419 391 号に示されている方法、すなわち適当なニトロ化剤、例えば亜硝酸ナトリウム、イソアミル亜硝酸 (iso amyl nitrite) 等で、カップリング活性位をニトロ化し、それを適当な方法で還元（例えば、パラジウムカーボン

酢酸ナトリウム等)を使用することが好ましい。

この方法で合成できたカプラーは、Cp - 3、4、5、6、7、8、9である。

(2) カップリング活性位にハロゲン原子を導入して、そのハロゲン原子を $\begin{array}{c} A_1 \\ | \\ N-H \\ | \\ A_2 \end{array}$ で置換する方法：



1H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール骨核のカップリング活性位、7位にhal(halは例えば塩基原子、臭素原子)を導入する方法は

米国特許第3725067号に記載の方法、すなわち適当なハロゲン化剤、例えば塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて行なうことができる。

このハロゲン原子を置換して得ることの出来る本発明の範囲の二当量カプラーとしての離脱基は上記式(2)で、A₁またはA₂がアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、およびA₁とA₂が互いに結合し、留基と共に1員もしくは2員環を形成しうる留基ヘテロ環基であり、 $\begin{array}{c} A_1 \\ | \\ N-H \\ | \\ A_2 \end{array}$ と前記ハロゲン置換体とを、0°～100°Cの温度範囲でアルコール系溶媒(例えばエタノール、イソプロピルアルコール、等)、非プロトン性極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ヘキサメチルホスホトリアミド、等)ハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化メチレン、クロロホルム、等)に溶解し適当な塩基(例えば、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、

無水炭酸カリウム、等)存在下で反応させることができる。(特公昭56-45135参照)

この方法で合成できたカプラーは、Cp 1、2、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23である。

また、6#または10#電子系芳香族留基ヘテロ環を導入する場合には、特公昭57-36577号に記載の方法、すなわち前記ハロゲン置換体と本発明に記載されている6#または10#電子系芳香族留基ヘテロ環化合物をハロゲン置換体に対し、2倍モル以上添加し、無溶媒で50°～150°Cに加熱または非プロトン性極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ヘキサメチルホスホトリアミド、等)中で30°C～150°Cに加熱し、反応させることができる。

この方法で合成できカプラーはCp - 15、16、17、18、19、20であつた。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、無色環化処理において芳香

族ノ級アミン現像液（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、3-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツimidazoleカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンソイルアセトアニリド類、ビバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疏水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反

ステル類（例えばトリメシン酸トリプチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、3-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルfonyl酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720ロムの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は

約500から580ロムの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480ロムの間であることが好ましい。

本発明を実施するに際して、下記の公知の退色防止剤を併用することもでき、また本発明に用いられる色像安定剤は単独または2種以上併用することもできる。公知の退色防止剤としては、たとえば、米国特許2,360,290号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、同2,710,801号、同2,816,028号、英國特許1,363,921号等に記載されたハイドロキノン誘導体、米国特許3,457,079号、同3,069,262号等に記載された没食子酸誘導体、米国特許3,735,765号、同3,698,909号、特公昭49-20977号、同52-6623号に記載されたローラルコキシフェノール類、米国特許3,432,300号、同3,579,

050号、同3, 574, 627号、同3, 764, 337号、特開昭52-33633号、同52-147434号、同52-152225号に記載されたポーオキシフェノール誘導体、米国特許3, 700, 455号に記載のビスフェノール類等がある。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2, 360, 290号、同2, 336, 327号、同2, 403, 721号、同2, 418, 613号、同2, 675, 314号、同2, 701, 197号、同2, 704, 713号、同2, 728, 659号、同2, 732, 300号、同2, 735, 765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同50-146235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、テオエーテル化合物、テオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。たとえば米国特許2, 400, 532号、同2, 423, 549号、同2, 716, 062号、同3, 617, 280号、同3, 772, 021号、同3, 808, 003号、英國特許1, 488, 991号等に記載されたものを用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。たとえば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（たとえば米国特許3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（たとえば米国特許3, 314, 794号、同3, 353, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英國特許584, 609号、同1, 177, 429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108, 115号、米国特許2, 274, 782号、同2, 533, 472号、同2, 956, 879号、同3, 148, 187号、同3, 177, 078号、同3, 247, 127号、同3, 540, 887号、同3, 575, 704号、同3, 653, 905号、同3, 718, 472号、同4, 071, 313号、同4, 070, 352号に記載されたものである。

（たとえば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（たとえば米国特許3, 705, 805号、同3, 707, 375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（たとえば米国特許4, 045, 229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（たとえば米国特許3, 700, 455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3, 499, 762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（たとえばα-ナフトール系のシアニン色素形成カプラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれ

る。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オキソ核、チオヒドントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリ-

ジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバアルビツル酸核などの5～6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英國特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的ではしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,9

64号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英國特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,923号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含銀系異節環基で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3-,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,2

95号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色像像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主葉を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主葉は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（たとえば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチ

ルーN- β -メタンスルホアミドエチルアニリン、 α -アミノ- β -メチル-N-エチル-N- β -メトキシエチルアニリンなど)を用いることができる。

この他L. F. A. Mason著Photo-graphic Processing Chemistry (Focal Press刊、1966年)のP226~229、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、エチレンジグリコールの如き溶媒剤、ポリエチレンジグリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの

如きかぶらせ剤、1-フェニル-3-ピラソリドンの如き補助現像液、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系ケレート剤、西独公開(OL8)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩、過硫酸塩、過マンガン酸塩、ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジア

ミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、銅3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、色々の添加剤を加えることができる。

実施例1

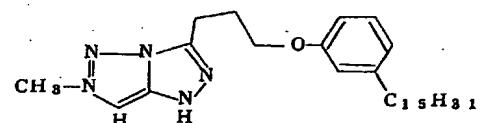
フィルムA:

本発明のカプラー-2の10gK、トリオクチルホスフエート10cc、酢酸エチル20ccを加えて溶解し、この溶液をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む10gゼラチン100ccに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて搅拌乳化した。得られた乳化物を三酢酸セルロース支持体上に塗布、乾燥して試料フィルムを得た。この試料フィルムは透明性良好であり、表面も滑らかであ

つた。

フィルムB:

下記に示す比較カプラーAを上記と同様の操作で試料フィルムを作製した所透明性悪く、表面がザラザラしていた。カプラーAが析出しており明らかに本発明の化合物の方が溶解性、乳化物安定性に優れていることを示す。



カプラーA(比較用)

実施例2

実施例1のフィルムAと同様にして本発明のカプラー-3, 8, 9, 16, 17, 18の溶解性、乳化物安定性を調べた。

これらの試料は透明性良好で表面も滑らかであった。

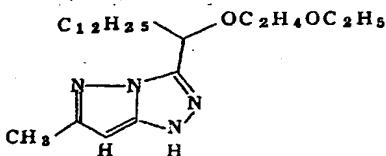
また乳化物を10日間冷蔵庫に放置した後にこ

れを用いてフィルムを作つたが、これらも透明性良好で表面も滑らかであつた。

実施例 3

フィルム C:

下記に示す比較カプラー B 8、29にトリオクチルホスフエート / 0 °C トリクロレジルホスフエート 5 °C、酢酸エチル / 0 °C を加えて溶解し、この溶液をジーセック-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む 1.0% ゼラチン水溶液 / 0.09% に加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を感光性塗具化粧乳剤 (Br 4.5 モル %, Cl 5.5 モル %) 300 g (銀 13.5% 含有) と混合し、塗布用助剤；ドデシルベンセンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤；2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-8-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し (ゼラチン 1 g / m²) 乾燥した。



カプラー B (比較用)

フィルム D:

本発明のカプラー-21を 9.39、感光性乳剤 200 g を用いた以外は上記フィルム C と同じフィルム。

C、D フィルム試料を感光計で 1.000 ルツクス / 秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール	1.5 ml
Na ₂ SO ₃	5 g
KBr	0.4 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2 g
4-アミノ-3-メチル-N-エ	

チル-N-[β-(メタンスルホンアミド)エチル]-p-	
フェニレンジアミン	6 g
Na ₃ CO ₃ (/ 水塩)	30 g
水を加えて 1 l にする (pH 10.1)	

蛋白定着液

チオ硫酸アンモニウム (70 wt %) / 50 ml	
Na ₂ SO ₃	15 g
Na[Fe(EDTA)]	40 g
EDTA	4 g
水を加えて 1 l にする (pH 6.9)	

処理工程

	温度	時間
現像液	33 °C	3 分
蛋白定着液	33 °C	1 分 30 秒
水洗	28 ~ 35 °C	3 分
乾燥		

処理した後の色素現像濃度をマクベス濃度計ステータス AAA フィルターにて測定した。

フィルム	カプラー	塗布量 / g / m ²	モル比 Ag/cp	最大濃度	
				B (比較用)	D (本発明)
		7000 mg / 42.3 ml	6	2.5 /	2.95

表 1

本発明のカプラーを用いたDフィルムは塗布銀量少ないにもかかわらず発色濃度が高いことが判つた。

実施例 4

実施例 3 のフィルム Dにおいて、乳剤として銀感性臭化銀乳剤 (I … 6 モル%, B r … タメモル%) 200 g (銀 9% 含有) を用い、カプラーとして表 2 に記載したものと用いる以外は実施例 3 と同様して試料 E ~ N を作り、同様の処理をして最大濃度を測定した。銀とカプラーのモル比 (A g / C P) はいずれも 6 % になるように調製した。

表 2

フィルム	カプラー	最大濃度
E	2	2.20
F	3	2.45
G	7	2.40
H	9	2.25
I	12	2.60
J	14	2.65
K	16	2.65
L	17	2.65
M	19	2.60
N	21	2.65

本発明のカプラーは、高い発色性を示すことが表 2 より明らかである。

また実施例 1, 2 より良好な溶解性をもつてゐることも明らかである。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

手 続 補 正 書(補正)

昭和 58 年 2 月 28 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和 57 年 特 領 第 189538 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大 西 賀

連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537



手続補正書

昭和59年12月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和57年特願第189538号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 天西寅



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式 契約
審査



4) 第3頁3行目の

「熱光」を
「熱、光」

と補正する。

5) 第3頁17行目の

「〔3・2-C〕-S-」を
「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

6) 第4頁11行目の

「一通の」を
「一連の」

と補正する。

7) 第4頁17行目の

「〔3・2-C〕」を
「〔3・2-C〕」

と補正する。

8) 第5頁2行目の

「〔3・2-C〕」を
「〔3・2-C〕」

と補正する。

特開昭59-99437(15)
4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄および「発明の詳細な説
明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
-1の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第2頁3行目の

「〔3・2-C〕-S-」を
「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

2) 第2頁6行目の

「〔3・2-C〕-S-」を
「〔3・2-C〕-S-」

と補正する。

3) 第2頁13行目の

「、フア」を
「、フエ」

と補正する。

9) 第5頁13行目の

「共に形式され」を
「共に形成され」

と補正する。

10) 第6頁11行目から12行目の

「アリフレチオ基」を
「アリールチオ基」

と補正する。

11) 第6頁14行目の

「アルキルオキシカルボニル」を
「アルキルオキシカルボニル」

と補正する。

12) 第7頁9行目の

「ヘテサノイル」を
「ヘキサノイル」

と補正する。

13) 第7頁10行目の

「ヘフタフルオロ」を
「ヘブタフルオロ」

と補正する。

14) 第7頁//行目の

「ナフトエル」を
「ナフトイル」

と補正する。

15) 第8頁//行目の

「、等」の後に
「、アリールオキシカルボニル基(例えば、
フェノキシカルボニル基、等)」

を挿入する。

16) 第9頁//行目の

「カルボキシ基」を
「カルボキシル基」

と補正する。

17) 第9頁//行目の

「アルキルースルホニル」を
「アルカンスルホニル」

と補正する。

18) 第10頁//行目の

「イソインドニル」を
「イソインドリニル」

19) 第//2頁//行目の

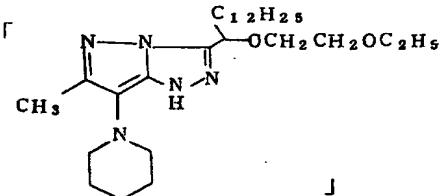
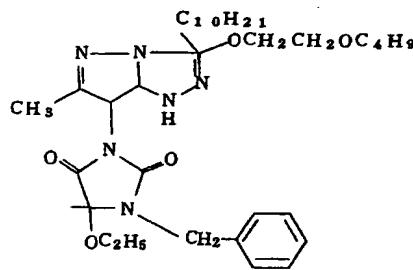
「エチルコ基、」を
「コエチル基、」

と補正する。

20) 第//3頁//行目の

「 α -[α]」を
「 α -[α -」

と補正する。

21) 第//8頁の化合物//Oを下記のように補正
する。22) 第//9頁の化合物//2を下記のように補正
する。

23) 第25頁//行目の

「の連続は」を
「の連結は」

と補正する。

24) 第27頁//行目の

「オフタン」を
「オクタン」

と補正する。

25) 第30頁//行目の

「サメチル、ホスホ」
「サメチルホスホ」

と補正する。

26) 第30頁//行目の

「~150°C」を
「~150°CIC」

と補正する。

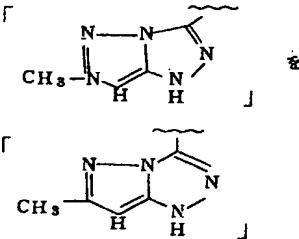
27) 第30頁下から//行目と下から//行目の間
に別紙-2を挿入する。

28) 第45頁//行目の

「100mgIC」を
「100gIC」

と補正する。

29) 第46頁//行目の



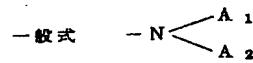
と補正する。

39) 第5ノ頁ノ行目の
「(Ag/Cp)」を
「(Ag/Cp)」
と補正する。

別紙-1

特許請求の範囲

/H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾール型カプラーで、現像主葉の酸化生成物とカップリングする位置に下記一般式がカップリング基として置換している二当量マゼンタカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料



但しA₁とA₂は同じでも異なつてもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキカルボニル基、アリールオキカルボニル基を表わし、A₁とA₂が共に水素原子であることはない。またA₁とA₂が互いに結合し、塩素原子と共に5員もしくは6員環を形成してもよい。この5員もしくは6員環はさらにベンゼン環・複素環と結合していてもよい。

別紙-2

合成例1

3-(3-ジ-4-ジ-tert-アミルエノキシ)プロビル-1-アミド-6-プロビル-/H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールの合成(例示カプラー3)

3.49gの3-(3-(2,4-ジ-tert-アミルエノキシ)プロビル)-6-プロビル-/H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを80mlの水酢酸中に加え、室温で搅拌した。これに亜硝酸ソーダミル2.34gの水酢酸溶液(20ml)を15分間で滴下し、さらに1時間搅拌を続けた。この反応混合物を水1.5lにゆっくり注ぎ込み、1時間搅拌した。析出した沈殿を戻取し、水800mlで沈殿を洗浄した。塩化カルシウムをいた真空デシケーター中で乾燥し、8.98g(99%)の3-(3-(2,4-ジ-tert-アミルエノキシ)プロビル)-1-アミド-6-プロビル-/H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを得た。

これを、160mlのエタノールに溶解し、窒素気流下に加熱搅拌して還流状態にした。これに塩化第一ズナタ。0gの濃塩酸溶液(40ml)を15分間で滴下した。滴下終了後、水で冷却したのち水800mlにゆっくり注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮乾固し、7-アミノ-3-(3-2,4-ジ-tert-アミルエノキシ)プロビル-1-アミド-6-プロビル-/H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを得た。これをビリジン100mlに加え、窒素気流下に水で冷却しながら搅拌した。これに、無水ヘプタフルオロ酸8.20gを滴下し、さらに30分間搅拌した。この反応混合物を水1lに注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル300g、溶出液 クロロホルム:メタノール=100:1)で分取し、溶出液を濃縮乾固して10.6g(83%)の白色粉末の目的物(カプラー3)を得た。

元素分析

理論値

H(6.34%) C(56.69%) N(11.02%)

実験値

H(6.45%) C(56.52%) N(10.98%)

合成例 2

3-(1-(2-エトキシエトキシ)トリデシル)-6-メチル-7-(1-ビラゾリル)-1-H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールの合成(例示カプラー-21)

7.85gの3-(1-(2-エトキシエトキシ)トリデシル)-6-メチル-1-H-ピラゾロ[3,2-C]-S-トリアゾールを80mlのジクロロメタンに加え、室温で搅拌した。これに、N-ブロモコハク酸イミド3.56gを加え、20分間搅拌した。このジクロロメタン溶液を水で洗浄(100ml×3)、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。このジクロロメタン溶液を濃縮して、完全に除媒した。これに、ピラゾール13.6gを加え、窒素雰囲気下に120°Cの油浴上

特開昭59-99437(18)

で1時間、さらに140°Cの油浴上で3時間搅拌した。冷却後、反応混合物を酢酸エチル200mlに落かし、水洗した(150ml×3)。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち、濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル250g、溶出液ベンゼン:酢酸エチル=10:1)で分取し、溶出液を濃縮乾固して1.83g(20%)の白色粉末のカプラー-21を得た。

元素分析

理論値

H(9.23%) C(65.47%) N(18.32%)

実験値

H(9.09%) C(65.35%) N(18.29%)